

PART 2

- 대구 폐유 회수공정 폭발사고 원인규명을 위한 -
폭발사고 추정물질(폐유)에 대한 위험성평가



차 례

I. 서 론	31
1. 개요 및 목적	31
2. 평가 범위 및 항목	32
II. 시험 장비 및 방법	34
1. 열분석(DSC, TGA)	34
2. 열안정성 시험기(TS ^u)	40
3. 인화점	43
4. 폭발한계	49
III. 결과 및 고찰	54
1. 열분석(DSC, TGA)	54
2. 열안정성 시험기(TS ^u)	60
3. 인화점	62
4. 폭발한계	63
IV. 요약 및 결론	65
V. 별첨	67

I. 서론

1. 개요 및 목적

2007년 9월 21일 12시 16분경 경북 경산시 소재 (주)OO화학에서 원인 미상의 화재 폭발로 지상 4층의 회분식 증류 공정(Batch Distillation)이 전파하는 중대재해가 발생하였다. 이로 인하여 현장에서 운전 중이던 근로자 1명이 사망하고, 1명이 부상당하는 피해가 발생하였다.

사고 공정은 자동차, 산업용기기 등에서 수집된 폐유를 감압, 정제하여 보일러용 연료유를 생산하는 회분식 폐유 정제, 회수공정으로 폐유저장, 여과, 증류 및 회수, 제품 저장의 단위 공정으로 구성되어 있다. 증류 공정은 하루 8시간, 일일 20 m³의 생산 능력을 가지고 있었으며, 재해조사 의견서¹⁾상에 기술된 사고발생 과정을 보면, 가동을 위하여 원료를 투입한 후, 증류를 위한 가열 시작 약 3시간 후에 진동과 함께 폭발이 발생한 것으로 추정되고 있다.

또한 사고 공정은 원료 물질의 분리 정제를 위한 열원으로 별도의 장치(Hot Oil Heater)에 의해서 온도가 조절되는 고온의 열매유를 공급하였던 것으로 확인되었다. 일반적으로 연속적으로 운전되는 증류공정에서는 신규 원료의 유입 및 배출이 지속적으로 이루어지나, 회분식 증류 공정의 경우는 원료 투입 후 증류가 종료되는 시점까지 초기 투입된 원료가 공정 내에 잔류하게 된다. 재해 공정 또한 회분식 증류 공정으로 운전되었기 때문에 초기에 투입된 원료 중 증류탑 상부로 배출되지 않는 고비점 물질은 리보일러에서 지속적으로 고온의 열매유와 접촉을 하게 된다. 따라서 증류가 진행됨에 따라서 저비점 물질의 감소에 의한 리보일러 및 Kettle내 잔류물질의 열에 의한 피로는 계속해서 증가했

1) 한국산업안전공단 대구지역본부 작성 『재해조사 의견서(조사번호 : 2007-92-11-024)』 참조

을 것으로 추정된다.

본 위험성평가 보고서에서는 열분석기 및 열안정성시험기를 사용하여 다양한 조건에서 시료의 열안정성을 우선적으로 평가한다. 그리고 인화점 및 폭발한계 시험을 통해서 해당 시료가 외부에 분출되었을 경우, 인화 및 폭발의 가능성 여부를 평가하고자 한다. 최종적으로 시험 평가된 결과를 토대로 유사한 공정에 있어서 동일 사고 재발 방지를 위한 방법을 제시하고자 한다.

2. 평가 범위 및 항목

1) 평가 범위

원칙적으로는 원료 및 제품을 포함한 모든 부분에 대한 가능성을 전제로 위험성 평가가 진행되어야 하나 해당 공정이 사고로 인하여 전소되었기 때문에 공정 운전조건을 포함한 원료 및 제품에 관한 정보의 입수가 불가능한 상황으로 재해 조사 과정에서 현장 수거된 폐유(원료 물질로 추정됨)를 위험성 평가 대상 물질로 제한하였다. 다만, 재해 조사 보고서에서 피해 근로자가 진술한 내용에 의하면 폭발 전 강한 진동을 동반한 화염이 발생된 것으로 추정되고 있다.

따라서 본 보고서에서는 고온 조건(리보일러 혹은 Kettle)에서 시료의 잠재적 위험성을 추정하여, 사고 현장에서 발생한 진동 및 화염의 원인이 될 수 있는 공정 내 과압 발생의 가능성을 우선적으로 검토하고, 또한 외부 화원에 의한 인화 및 폭발 가능성을 평가하기 위하여 시료에 대한 인화점 및 폭발한계 시험을 수행하고자 한다.

※ 시료의 정성 및 정량 분석은 본 시험 평가의 범위에서 배제

2) 평가 항목

1)에서 규정된 평가 범위에 근거하여 대상 물질에 대한 평가 항목은 <표 1>과 같다.

〈표 1〉 위험성 평가를 위한 평가항목, 시험항목 및 시험방법

평가항목	시험항목	시험방법
열안정성	TGA	열유속(Heat Flux) 측정에 의한 정속 가열
	DSC	열유속(Heat Flux) 측정에 의한 정속 가열
	TSU	정속 가열에 의한 시료변화 유무 및 압력발생 측정
인화 및 폭발가능성	인화점	KS M 2010(2004), 클리브랜드 개방식 인화점 측정
	폭발한계	ASTM 681-04, "Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemical", 5L Glass 용기 시험

II. 시험 장비 및 방법

1. 열분석(DSC, TGA)

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical Parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있는데 대표적인 방법들은 아래와 같으며 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

〈표 2〉 열분석 측정방법의 종류

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential Thermal Analysis)	온도차	ΔT	K
DSC(Differential Scanning Calorimetry)	열흐름	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo Gravimetric Analyzer)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo Mechanical Analysis)	길이	ΔL (%)	m

1) 시차주사열량계(DSC ; Differential Scanning Calorimetry)

(1) 시험 장비

가) 장비명 및 제조사

- 장비명 : TA2000
- 제조사 : TA Instrument(미국)



[그림 1] DSC(Differential Scanning Calorimetry)

나) 장비 구성 및 사양

- Standard DSC Cell

〈표 3〉 Standard DSC Cell 사양

항 목	Spec.
Temperature Range	실온 ~ 500 °C
Sample Size	0.5 ~ 100 mg
Sample Volume	10 mm ³
Pressure	대기압 ~ 266 Pa(2 torr)
Temperature Repeatability	± 0.1 °C
Calorimetric Sensitivity	3 μW

- DSC Module 2910 : DSC Cell을 작동시키기 위한 기반으로 TA 프로그램과 케이블로 연결되어 있음.

(2) 시험 방법

DSC(시차주사열량계)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 시료로부터 발생하는 열유속 차이(Difference in Heat Flow)를 측정한다. 열유속(Heat Flow)은 전도된 전력(Transmitted Power)에 상당하며 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 $\text{mW} \cdot \text{s}$ 나 mJ 로 표시된다. 전도된 에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당한다. 즉, 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass Transition, T_g), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

가) 적용 대상 : 금속재료, 유무기 재료, 고분자 재료, 식품 등

나) 시험 조건(변수) : 측정온도범위는 실온에서 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위이기 때문에 끓는점이 낮은 물질은 시료준비 과정에서 휘발되므로 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 $0.5 \sim 100\text{ mg}$ 으로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 $1 \sim 5\text{ mg}$ 정도 분취하여 시료 용기(Pan)에 넣고 성형기(Encapsulating Press)를 사용하여 용기를 밀봉한 후, 시료와 기준물질을 각각 가열로에 놓고 공기분위기(유량 $50 \sim 60\text{ ml/min}$)에서 승온속도 $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 으로 하여 $30 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 온도범위에서 측정한다.

2) 열중량분석기(TGA ; Thermo Gravimetric Analyzer)

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제조사

- 장비명 : SDT2960 Simultaneous TGA-DTA
- 제조사 : TA Instrument(미국)



[그림 2] TGA(Thermo Gravimetric Analyzer)

나) 장비 구성 및 사양

- SDT 2960 module : SDT 2960 module은 기준물질(Reference)과 시료의 무게를 측정하는 부분, 온도와 시료의 환경을 조절하기 위한 가열로, 전기/기계 구성품 등을 감싸는 캐비넷으로 구성되어 있다.

〈표 4〉 TGA 사양

항 목	Spec.
Temperature Range	실온 ~ 800 °C
Weighing Capacity	200 mg
Balance Ssensitivity	0.1 µg
Balance Accuracy	± 1 %
Sample Cup Volume	110 µℓ

(2) 시험 방법

TGA(열중량분석기)는 시료에 온도프로그램을 가하여 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 재료의 질량손실은 증발(Vaporization)이나 가스상 산물을 생성하는 화학반응에 의해 발생된다. TGA 실험 시 재료는 가스상 분위기에 민감하여 사용된 Purge Gas가 불활성(N₂, He, Ar)이 아닌 경우, 시료는 가스(O₂, Air)와 반응하여 나타난 거동을 관찰할 수 있다. 질량변화는 감도있는 전자저울(Electronic Balance)에 의해 연속적으로 측정된다.

가) 적용 대상 : 온도 증가에 따라 무게변화가 생기는 반응 즉, 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 반응이 일어나는 물질

(2) 시험 조건(변수) : 측정온도범위는 실온에서 800 °C의 범위이기 때문에 끓는점이 낮은 물질은 시료준비 과정에서 휘발되므로 측정이 불가하고, 또한 측정 가능한 시료의 최대량은 200 mg으로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 10 ~ 20 mg정도 분취하여 시료용기(Cup)에 넣고 시료와 기준물질을 각각 저울에 올려놓은 후, 공기분위기(유량 50 ~ 60 ml/min)에서 승온속도 10 °C/min으로 하여 30 ~ 700 °C 온도범위에서 측정한다.

2. 열안정성 시험기(TS^U : Thermal Screening Unit)

열안정성 시험기(Thermal Screening Unit, TS^U)는 온도 프로그램에 따른 물질의 물리적 성질변화(용융, 증발 등) 및 화학적 변화(반응, 분해, 연소)의 발생 여부를 시간에 따른 온도 및 압력변화를 측정하는 열분석 장치의 일종이다. 적용하고자 하는 시료의 특성, 사용조건, 기초 열분석 조건 및 예측되는 현상에 따라서 분석을 위한 온도 조절 프로그램을 선정하고 가열 속도 등을 조절한다. 열안정성 분석기는 제어를 위한 프로그램(별도의 컴퓨터에 내장)에 의해서 가온 및 등온 조건으로 분석을 수행하게 된다.

열안정성 시험기를 이용하여 얻을 수 있는 측정 데이터는 가열기의 온도에 따른 시료의 온도변화, 압력변화, 안정도(Stability), 시간당 온도상승률이며, 필요에 따라서 측정된 데이터를 이용하여 시간에 따른 온도 및 압력상승속도 등을 계산 할 수 있다.

1) 시험장비

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : Thermal Screening Unit

나) 제조사 : HEL Limited(영국)

(2) 장비 구성 및 사양

가) 장비 구성 : 압력, 온도 센서 및 시료 가열용 전기로가 있는 본체와 온도제어 및 측정데이터 기록관련 프로그램이 내장된 컴퓨터로 구성되어 있다.

나) 측정온도범위 : 상온 ~ 400 °C

다) 측정압력범위 : 0 ~ 200 bar

라) Heating rate : 0.5 ~ 5 °C/min



[그림 3] 열안정성 시험기(TS^u)

(3) 시험 중 주의사항

본 장비는 폭발성을 시험하도록 설계된 장비가 아니며 시험하고자 하는 물질이 높은 에너지를 가진 것으로 의심되면 시료를 열전대(Thermocouple) 끝에 약간 묻을 정도로 시료량을 가능한 적게 투입해야 한다.

2) 시험 방법

본 시험은 비교적 많은 양의 시료를 대상으로 이루어지기 때문에 본 시험을 실시하기 전에 시차주사열량계(DSC)등의 사전 시험에서 측정된 결과를 토대로 온도제어 프로그램 및 승온속도 등을 결정하여 시험을 실시한다.

(1) 적용 대상 : 고체 및 액체의 화학물질

(2) 시험 절차 : 시료물질의 양을 10 ~ 20 mg정도 분취하여 시료용

기(Cell)에 넣고 온도와 압력 범위를 설정 후 시험을 실시한다. 측정된 온도 및 압력 변화 데이터로부터 해당 물질의 발열개시 온도 및 압력 발생 경향, 상승 속도 등을 계산하여 출력한다.

3. 인화점(Flash Point)

인화점은 시료를 가열하여 작은 불꽃을 유면에 가까이 대었을 때, 기름의 증기와 공기의 혼합 기체가 섬광을 발하며 순간적으로 연소하는 최저의 시료 온도를 말한다.

인화점의 측정 방식에는 밀폐 상태에서 가열하는 방식과 개방 상태에서 가열하는 방식 2 가지가 있으며, 전자의 측정 방식으로 구한 인화점을 밀폐식 인화점, 후자의 측정 방식으로 구한 인화점을 개방식 인화점이라고 한다. 또한 동일 시료에서는 통상 개방식 인화점이 밀폐식 인화점 보다 높은 값을 나타낸다.

인화점 시험 방법의 종류는 <표 5>과 같다.

〈표 5〉 인화점 시험 방법의 종류

인화점 종류	시험방법	적용기준	적용유종
밀폐식 인화점	태그 밀폐식	인화점이 93 ℃ 이하인 시료 ※ 적용제외 시료 a) 40 ℃의 동점도가 5.5 mm/s 이상인 시료 b) 시험 조건에서 기름막이 생기는 시료 c) 현탁 물질을 함유하는 시료	원유 가솔린 등유 항공 터빈 연료유
	신속 평형법	인화점이 110 ℃ 이하인 시료	원유, 등유, 경유, 중유, 항공 터빈 연료유
	펜스키마텐스 밀폐식	밀폐식 인화점의 측정이 필요한 시료 및 태그 밀폐식 인화점 시험 방법을 적용할 수 없는 시료	원유, 경유, 중유, 전기 절연유, 방청유, 절삭유 제
개방식 인화점	클리브랜드 개방식	인화점이 80 ℃ 이상인 시료. 다만 원유 및 연료유는 제외	석유 아스팔트, 유동 파 라핀, 에어필터유, 석유 왁스, 방청유, 전기 절연 유, 열처리유, 절삭유제, 각종 윤활유

1) 시험장비

(1) 태그 밀폐식

가) 장비명 및 제조사

- 장비명 : Fully automated Flash Point Tester TAG4
- 제조사 : Petrotest(독일)



[그림 4] 태그 밀폐식 인화점 시험장치

나) 장비 구성 및 사양

- 장비 구성 : 인화점 측정 프로그램과 제어가 있는 TAG4 본체와 정확한 인화점 측정을 위해 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각할 수 있는 저온유지장치로 구성되어 있다.
- 측정범위 : $-30 \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$

다) 시험 중 주의사항

- 열을 방출하므로 안전한 장소에 설치해야 하며, 경사가 있거나 통풍이 심한 곳은 인화점 측정 및 점화기 조절에 오차를 유발하므로 평평하고 통풍이 심하지 않은 곳에 설치해야 한다. 특히, 시험 중 통풍에 의해 오차가 발생할 수 있으므로 공기의 유동이 없도록 주의해야 한다.

- 점도가 높은 물질, 가열 시 Bubble이 발생하거나 부식을 유발하는 물질은 대상에서 제외한다.

(2) 펜스키마텐스 밀폐식

가) 장비명 및 제조사

- 장비명 : Pensky-Martens Closed Cup Automatic Flash Pointer Tester
- 제조사 : TANAKA SCIENTIFIC LIMITED(일본)



[그림 5] 펜스키마텐스 밀폐식 인화점 시험장치

나) 장비 구성 및 사양

- 장비 구성 : 제어부와 시험부, 결과물을 출력할 수 있는 프린터로 구성되어 있으며 제어부와 시험부는 Power cable과 Signal cable로 연결되어 있다.
- 측정범위 : 40 ~ 370 °C

다) 시험 중 주의사항

- 시료에서 발생하는 유해증기로부터 시험자를 보호하기 위해 자연통풍챔버 또는 흡 후드 안에 설치하고, 인화점이 55 ℃ 이하인 경우에는 시험 시 시료에서 발생하는 증기가 난류의 영향을 받아 측정된 인화점 신뢰도에 영향을 줄 수 있으므로 공기의 유동을 최대한 줄여야 한다.
- 가열 시 Bubble이 발생하여 시료컵이 넘칠 수 있으므로 시험 시 주의를 요한다.

(3) 클리브랜드 개방식

가) 장비명 및 제조사

- 장비명 : Cleveland Open Cup Automatic Flash Point Tester
- 제조사 : TANAKA SCIENTIFIC LIMITED(일본)



[그림 6] 클리브랜드 개방식 인화점 시험장치

나) 장비 구성 및 사양

- 장비 구성 : 제어부와 시험부, 결과물을 출력할 수 있는 프린터로 구성되어 있으며 제어부와 시험부는 Power cable과 Signal cable로 연결되어 있다.
- 측정범위 : 80 ~ 400 °C

다) 시험 중 주의사항

- 시료에서 발생하는 유해증기로부터 시험자를 보호하기 위해 자연통풍챔버 또는 흡 후드 안에 설치하고, 인화점이 55 °C 이하인 경우에는 시험 시 시료에서 발생하는 증기가 난류의 영향을 받아 측정된 인화점 신뢰도에 영향을 줄 수 있으므로 공기의 유동을 최대한 줄여야 한다.
- 가열 시 Bubble이 발생하여 Detector에 bubble이 접촉하여 error가 발생할 수 있으므로 시험 시 주의를 요한다.

2) 시험 방법

(1) 시험 규격 : KS M 2010 : 2004(원유 및 석유 제품 인화점 시험 방법)

(2) 시험 절차

가) <표 5>에 근거하여 인화점 시험 방법을 결정한다.

나) <표 6>에 따라 시료컵에 시료를 채운 다음 시험 장치별로 프로그램 Start 버튼을 눌러 인화점 측정을 시작한다.

다) 예상 인화점을 알고 있을 경우 이를 입력하면 <표 6>과 같이 승온 속도와 시험불꽃을 대는 온도간격에 따라 측정하게 된다.

라) 예상 인화점을 모를 경우 사전에 Scanning 모드에서 인화점을 측정해야 한다.

〈표 6〉 인화점 시험 방법에 따른 승온 속도

시험 방법	시료컵 용량	예상 인화점	승온 속도	시험 불꽃을 대는 조작의 온도 간격
태그 밀폐식	50 ± 0.5 ml	60 ℃ 미만	1 ℃/60 ± 6 초	0.5 ℃ 마다
		60 ℃ 이상	3 ℃/60 ± 6 초	1.0 ℃ 마다
펜스키마텐스 밀폐식	약 70 ml	110 ℃ 이하	5 ~ 6 ℃/분	1.0 ℃ 마다
		110 ℃ 초과		2.0 ℃ 마다
클리브랜드 개방식	약 80 ml	80 ℃ 이상	5.5±0.5 ℃ /분	2.0 ℃ 마다

(3) 결과 평가

연속된 3회의 결과의 평균값을 사용하며 계산 방법 및 정밀도는 <표 7>에 따른다.

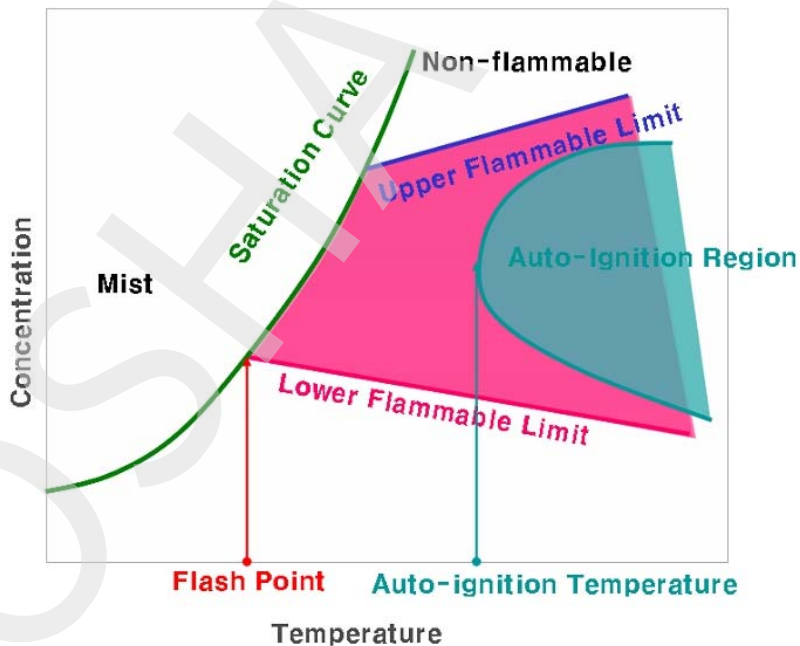
〈표 7〉 인화점 측정 계산 방법 및 정밀도

시험 방법	정밀도			계산 방법								
	인화점(℃)	반복 허용차	재현 허용차									
태그 밀폐식	0 이상 13 미만	1.0	3.5	$F_c = F + 0.25 (101.3 - P)$ 여기서, Fc : 인화점(℃) F : 측정 인화점(℃) P : 시험 장소의 기압(kPa) ※ 수치 끝맺음 - 태그 밀폐식 : 0.5 ℃ 단위 - 펜스키마텐스 밀폐식 : 정수단위								
	13 이상 60 미만	1.0	2.0									
	60 이상 93 미만	2.0	3.5									
펜스키마텐스 밀폐식	104 이하	2	4									
	104 초과	6	8									
클리브랜드 개방식	80 이상	8	16	<table><tr><th>기압(kPa)</th><th>보정값(℃)</th></tr><tr><td>95.3 ~ 88.7</td><td>2</td></tr><tr><td>88.6 ~ 81.3</td><td>4</td></tr><tr><td>81.2 ~ 73.3</td><td>6</td></tr></table>	기압(kPa)	보정값(℃)	95.3 ~ 88.7	2	88.6 ~ 81.3	4	81.2 ~ 73.3	6
기압(kPa)	보정값(℃)											
95.3 ~ 88.7	2											
88.6 ~ 81.3	4											
81.2 ~ 73.3	6											

4. 폭발한계(Flammability Limit)

증기와 공기의 혼합물은 증기가 특정 농도 범위에서만 착화하여 연소한다. 이 혼합기체의 증기 농도 범위의 최소치가 폭발하한(LFL; Lower Flammable Limit)이고, 최대치가 폭발상한(UFL; Upper Flammable Limit)이라고 하고, 폭발한계 범위 보다 낮거나 높을 경우 폭발(연소)이 일어나지 않는다. 폭발한계 값은 일반적으로 부피 백분율(volume % 또는 %)로 표기하고, 분자량을 모르는 물질의 경우 mg/ℓ로 표기한다.

일반적으로 폭발한계는 온도에 따라 증가한다. LFL은 온도가 100 ℃ 증가할 때마다 8 % 감소하고, UFL은 8 % 증가한다. 압력에 대해서 LFL은 거의 영향이 없으나 UFL은 현격히 증가한다.



[그림 7] 여러 가지 연소 특성간의 관계

1) 시험장비

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : Flammable Range Apparatus

나) 제조사 : The Chilworth Technology社(영국)



[그림 8] 폭발한계 측정장치 구성품

(2) 구성 및 역할

가) 본체 : 폭발한계 측정 온도 제어를 담당하며 압력지시계, Oven, 점화원 및 점화제어 스위치로 구성되어 있다.

나) 진공펌프 : 헤드 어셈블리를 통하여 플라스크 내부를 감압하는데 사용된다.

다) 헤드 어셈블리 : 압력센서, 진공라인, 공기유입라인, 시료 주입구로 구성되어 있다.

라) 운전온도 : 최대 150 °C (Oven 온도 : 최대 300 °C)

(3) 시험 중 주의사항

가) 공기 중 산소의 농도는 UFL에 중요한 영향을 준다. 보통 실험실 내부 공기를 사용하면 되지만, Cylinder 공기를 사용해야 한다면, 산소농도를 $20.94 \pm 0.1 \%$ 이어야 한다.

나) 시료 각각의 성분이 25 °C에서 충분히 기화가 되지 않을 경우 모든 성분이 증발하도록 시험온도를 상승시켜 측정해야 한다.

다) 산화제 증가에 따라 폭발압력이 증가하기 때문에 공기 보다 더 강한 산화제를 사용하면 안된다.

※ (금지물질 : oxygen, nitrous oxide, nitrogen dioxide, chlorine)

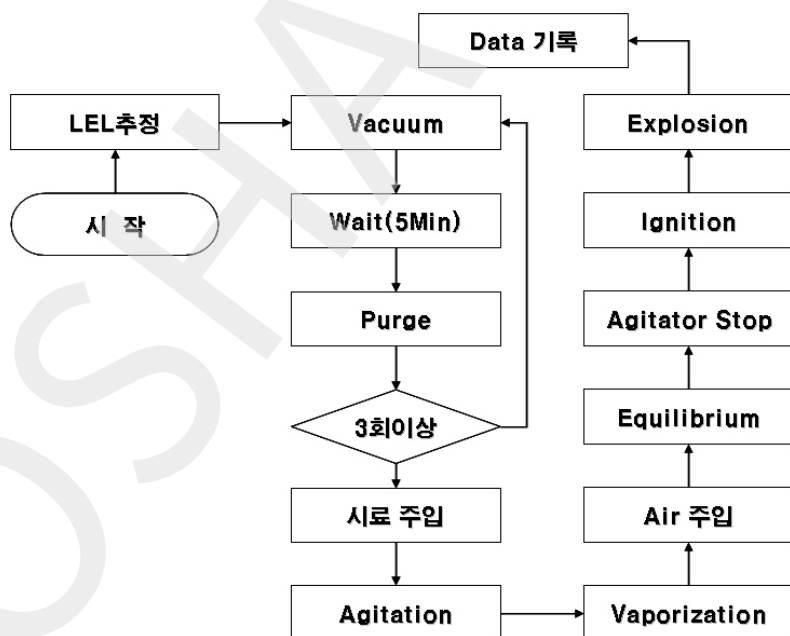
라) 고진공(-95 kPa)으로 인해 플라스크가 파열될 가능성이 있으므로 적당한 차폐물을 설치해야 한다. 아주 드문 경우지만, (특히 UFL 시험의 경우) 기화된 시료가 포함되어 있는 플라스크에 공기가 급속히 빨려들어갈 때 자기점화(Self-ignition)가 일어날 수 있으므로 안전조치에 따라 시험해야 한다.

마) 폭발성 분해반응이 일어나는 물질은 열적으로 불안정하기 때문에 본 장치로 측정할 수 없다.

2) 시험 방법

대기압 하에서 공기와 함께 가연성 혼합물을 형성할 수 있을 만큼의 충분한 증기압을 갖는 화학물질에 대한 폭발한계를 측정하는 장치로 진공상태의 플라스크에 원하는 양만큼 시료를 주입한 다음 공기(산소)와 혼합하여 완전혼합과 열적평형 상태를 만든 후에 점화원을 가하여 폭발한계를 측정한다.

- (1) 시험규격 : ASTM E 681-04 "Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases)"
- (2) 적용 대상 : 대기압 하에서 공기와 함께 가연성 혼합물을 형성할 수 있을 만큼의 충분한 증기압을 갖는 화학물질
 ※ 제외물질 : 불포화화합물, 유기산화물, 에스터, 그 외 반응성 물질
- (3) 시험 조건 : 상온에서 시료가 완전증발이 일어나지 않을 경우 온도를 조금씩 올려 시료를 완전히 증발시킨 다음에 시험을 실시한다. 최대 150 ℃까지 온도를 올릴 수 있으며 150 ℃에서 완전증발이 안되는 시료의 경우 폭발한계를 측정할 수 없다.
- (4) 시험절차



[그림 9] 폭발한계 시험절차(화염전파 시험 1회 기준)

- 가) [그림 9]과 같이 일정시료 주입 후 폭발유무를 확인한 다음 폭발이 일어날 때까지 0.1 ml(또는 0.05 ml) 단위로 시료량을 변화시켜 반복측정한다.
- 나) 이때 폭발(1회 측정)과 불폭발(2회 측정)의 평균값을 폭발한계 1회 측정값으로 한다.
- 다) 가), 나)를 총 3회씩 측정하여 평균값을 폭발하한 값으로 결정한다.
- 라) 폭발상한(UFL)도 가) ~ 다)와 동일하게 실험하여 결정한다.

(4) 결과 평가

- 가) 폭발한계 값은 일반적으로 부피 백분율(volume % 또는 %)로 표기하고, 분자량을 모르는 물질의 경우 ml/l로 표기한다.
- 나) 일반적으로 25 °C 기준으로 폭발한계 값을 측정하는데, 시료가 완전증발이 일어나지 않을 경우 승온시키기 때문에 이때에는 온도를 표기한다.
- 다) 총 3회 폭발한계 값을 측정하여 <표 8>와 같이 반복성과 재현성 최대허용편차에 들어오는 값으로 결정한다.

〈표 8〉 폭발한계 반복성 및 재현성

물 질	정확도(Precision)	LFL	UFL
탄화수소	반복성(Repeatability)	0.1 volume %	0.15 volume %
	재현성(Reproducibility)	0.1 volume %	0.9 volume %
점화가 어렵고 소염거리가 큰 물질	반복성(Repeatability)	0.2 volume %	0.8 volume %
	재현성(Reproducibility)	0.9 volume %	1.8 volume %

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 열분석(DSC, TGA)

대상 시료에 대해서 시차주사열량계(DSC) 분석 및 열중량분석(TGA)를 실시하였으며 결과는 다음과 같다.

1) 시험 조건

〈표 9〉 샘플 분석을 위한 열분석 시험 조건

항목	시험분위기	승온속도	비고
조건(TGA)	Air	10 °C/min	시료량 : 15.6 mg
조건(DSC)	Air	5 °C/min	시료량 : 4.0 mg
	Air	5 °C/min	시료량 : 4.3 mg 300°C에서 2시간 유지된 샘플
	N ₂	5 °C/min	시료량 : 3.9 mg

- (1) TGA분석을 통해서 고온 혹은 승온 과정에서 휘발되거나 반응이 용이한 시료 내 구성 성분의 존재여부 및 비율 정도를 확인하였다.
- (2) DSC를 사용하여 공기 중에서 시료의 열안정성을 검토하고, 일정온도에서 장시간 열적 스트레스를 받는 영향(Reboiler 및 Kettle 내 환경)을 비교하기 위하여 10 °C/min을 승온 후 300 °C에서 2시간정도 보온한 샘플의 열안정성 평가를 실시.

- (3) 마지막으로 재해공정의 정상운전 조건(감압증류)에서 시료의 공기와의 접촉가능성이 낮음을 추정하여 N₂분위기에서 열안정성 평가를 실시

2) 시험 결과

〈표 10〉 폐유의 TGA 시험 결과

구분	측정값	
	온도 [°C]	중량변화율 [%]
중량변화개시온도	124.5	0
최고 중량변화율 도달온도	267.0	20

〈표 11〉 폐유의 DSC 시험 결과

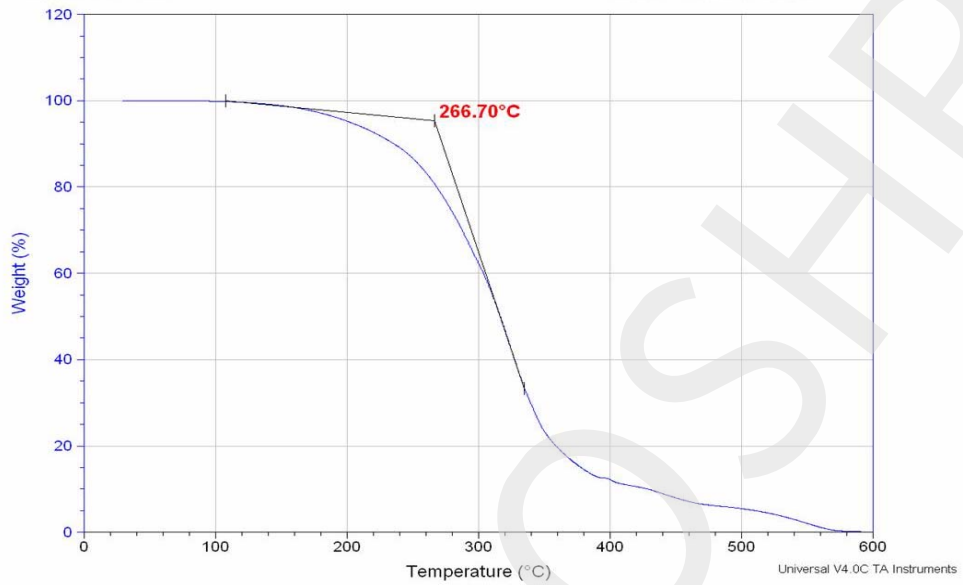
구분	측정값			
	T _i [°C]	T _o [°C]	T _m [°C]	Q[J/g]
DWO-Air	221.2	224.9	229	1631
DWO-Air-Heat	207.6	303.4	362.5	2315
DWO-N ₂	314.5	395.6	431.8	170.3

※ T_i : 발열개시온도, T_o : Onset Temp., T_m : 발열중 최대온도, Q : 시료 그램당 발열량

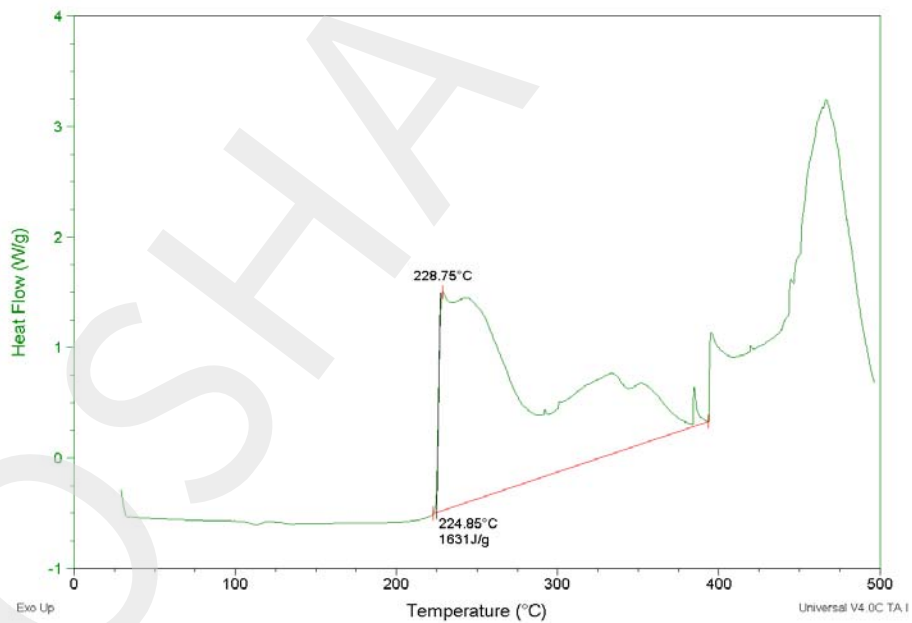
- (1) TGA 분석 결과, 약 125 °C에서 중량변화를 보이기 시작하면서 267 °C에서 중량변화율(단위 시간당 중량감소)이 최대를 나타내며, 오븐 온도가 380 °C를 넘어서면서 전체 중량의 약 85 % 가 감소된다. 이를 DSC결과와 비교해서 판단하면, 발열개시 온도를 넘어서면서 분해 혹은 산화반응에 의한 시료의 급격한 손실

이 발생한 것으로 추정할 수 있다.

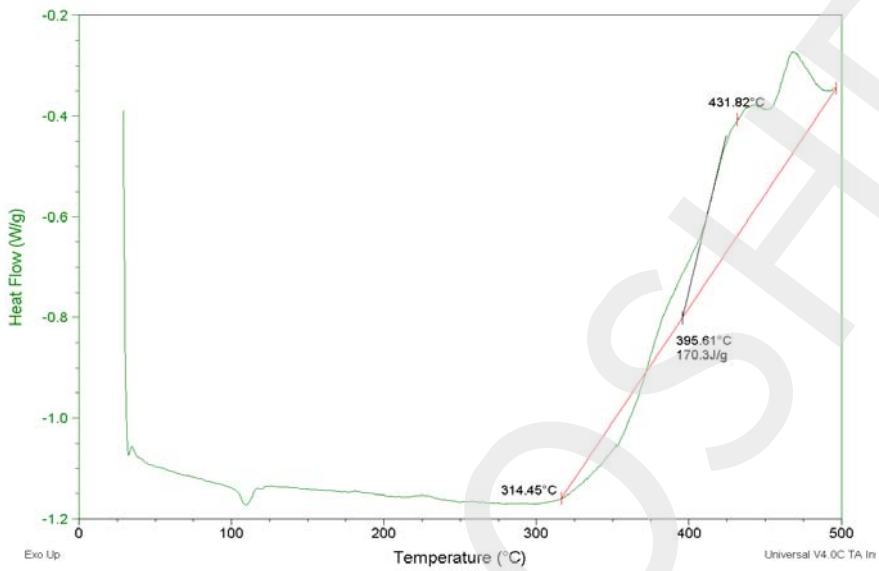
- (2) DSC 측정 결과는 시료의 고온 노출 영향 및 불활성 분위기에 따라서 상이한 결과가 나타났다. [그림 13]에서 볼 수 있듯이 고온(300 °C, 2시간)에 노출된 샘플의 경우는 그렇지 않은 시료와 비교하여 발열 개시온도의 저하(약 15 °C) 및 총 발열량의 증가 등 열적으로 불안정해지는 경향을 나타냈으며, [그림 14]에서 볼 수 있듯이 불활성 분위기에서는 발열 개시온도(314.5 °C) 및 발열량(170 W/g)이 현저하게 저하됨을 알 수 있다.
- (3) 이는 TGA 결과에서 260 °C에서 발생한 급격한 질량 변화율이 시료의 산화반응에 의한 질량 감소에 기인하는 것으로 추정할 수 있으며, DSC 분석 결과에서 나타난 발열량 또한 산화반응(연소)에 의한 발열에 기인하는 것으로 추정할 수 있다.



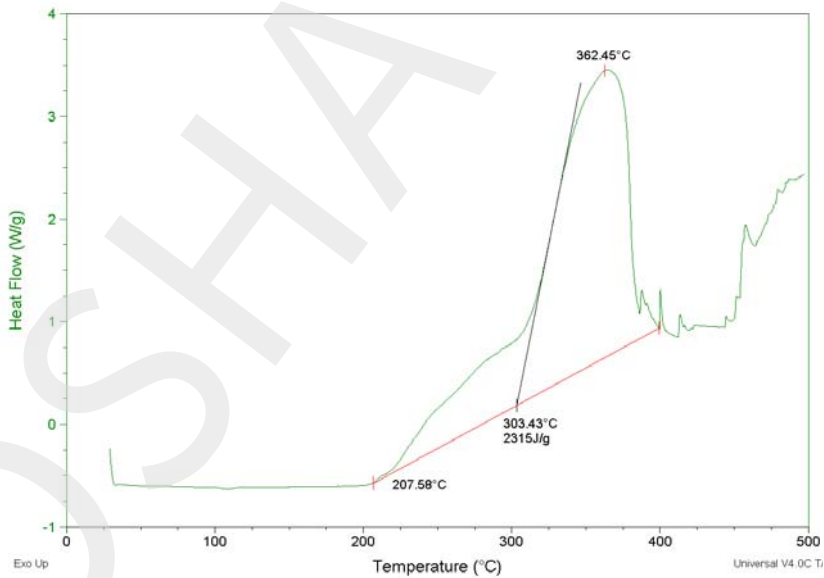
[그림 9] 폐유의 TGA 분석 결과



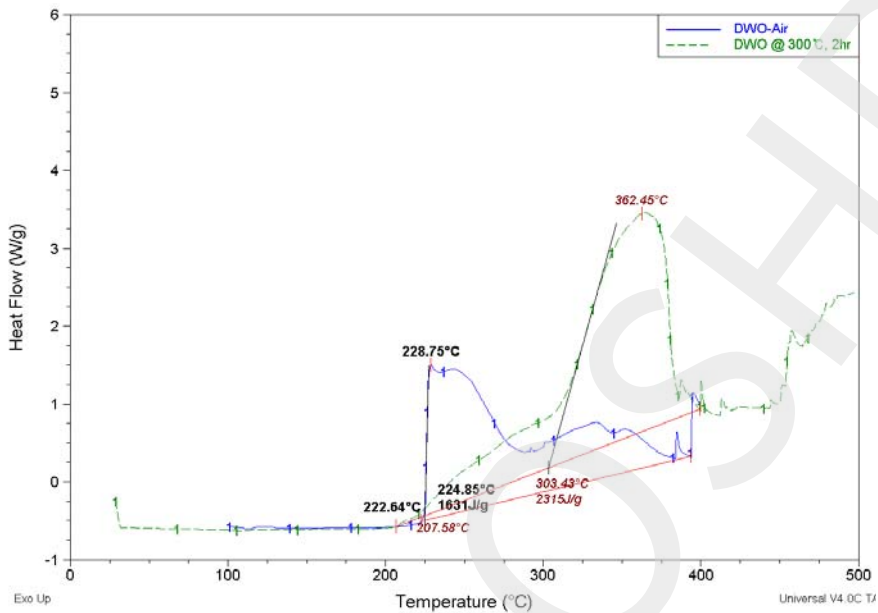
[그림 10] 폐유의 DSC 분석 결과 : Air



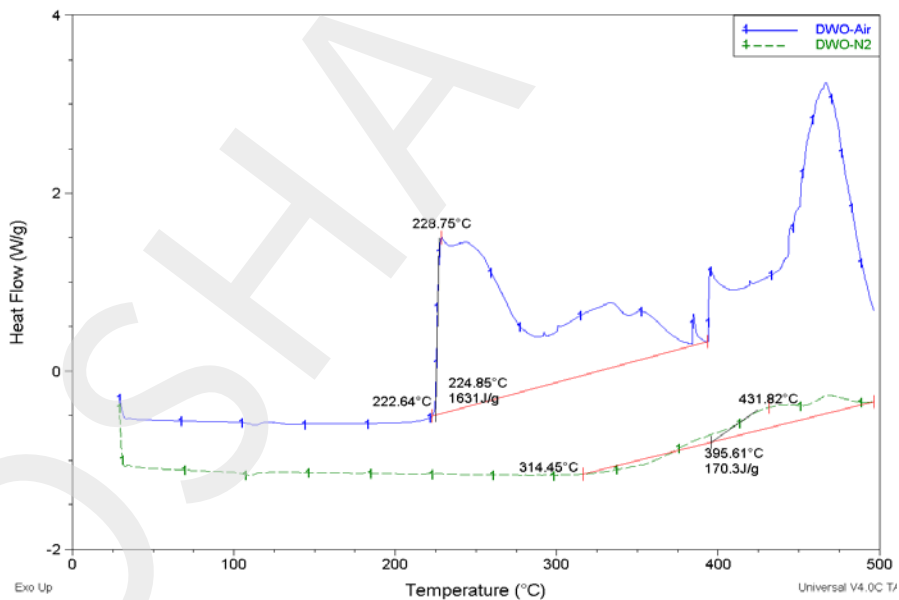
[그림 11] 폐유의 DSC 분석 결과 : N₂



[그림 12] 가열된 폐유의 DSC 분석 결과 : Air



[그림 13] 폐유의 DSC 분석 결과 : 가열시 열안정성 변화 (Air)



[그림 14] 폐유의 DSC 분석 결과 : 분위기(Air/N₂)에 따른 열안정성

2. 열안정성 시험기(TS^u)

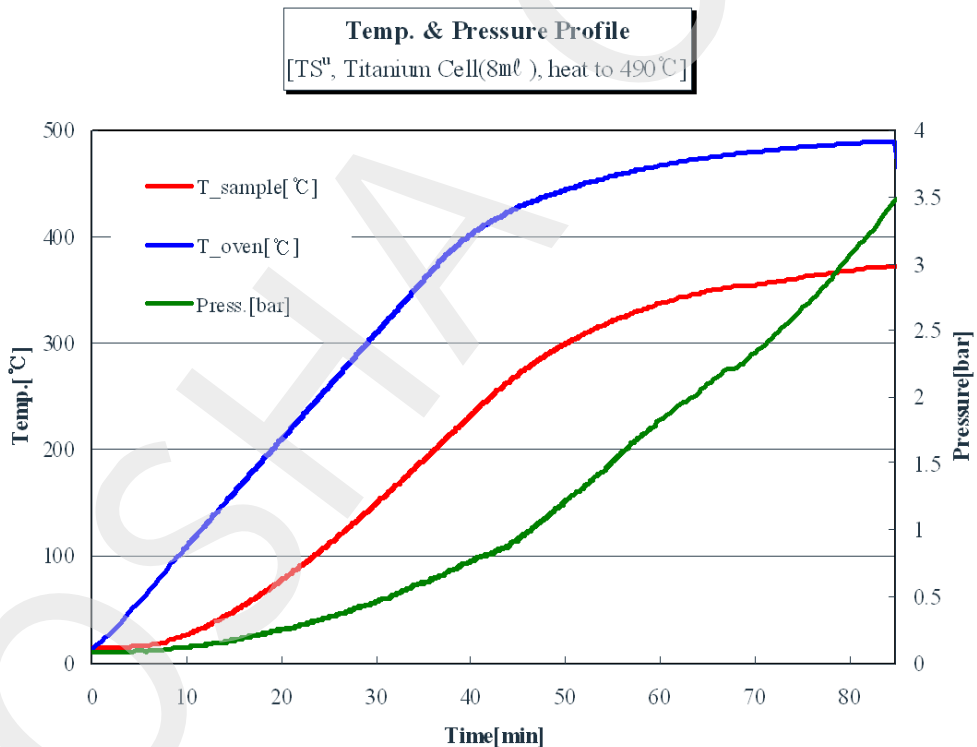
열분석(DSC 및 TGA) 시험결과에서 시료의 기본적인 열안정성은 확인 되었으나, DSC 및 TGA의 경우는 시료량이 수 mg의 적은 양을 사용하기 때문에 시료의 균질성이 떨어지거나 이물질이 혼합된 경우는 시험 결과가 해당 시료의 열안정성을 대표한다고 보기는 힘들다. 따라서 열안정성 시험기(TS^u)를 이용하여 투입량이 증가된 상태에서 시료의 열안정성 변화 정도를 확인하고, 동시에 분해 등의 발열반응에 의해 동반되는 압력상승 정도를 평가하였다. 단, 해당 장비는 밀폐계 운전을 전제로 하기 때문에 불활성 분위기에 대한 평가를 제외하고 Air 분위기에 대해서만 실시하였다.

1) 시험 조건

- Test Cell 종류 : Titanium Cell (8 ml)
- 시험 분위기 : Air
- 온도 스캔 범위 : ~ 490 °C (Oven 온도 기준)
- 승온 속도 : 10 °C/min
- 압력 측정 범위 : (0 ~ 120) bar
- 샘플 투입량 : 4.04 g (DSC의 약 1000배)

2) 시험 결과

- (1) 열안정성 시험기 분석 결과, 특이할 만한 발열 현상은 관찰되지 않았으며, 분석과정 중 발생된 최대 압력(약 3.6 bar)은 열분해에 의한 것보다는 온도상승에 따른 시료 자체의 증기압에 기인한 것으로 판단된다.
- (2) DSC와 달리 (200 ~ 300) °C 부근에서 발열이 관찰되지 않은 것은 밀폐계에서 시험되었기 때문에 산화반응을 위한 산소의 지속적인 공급이 중단된 데에 기인하는 것으로 추정된다.



[그림 16] 폐유의 TS^u 분석 결과 : Air

3. 인화점

1) 결과요약

사전에 실시한 열분석 및 열안정성 시험결과, 발열개시온도가 200 °C를 초과하였기에 대상 시료의 인화점은 클리브랜드 개방식 인화점 시험기를 사용 하여 측정하였다. 총 3회 시험을 실시하였으며 시험결과는 다음과 같다.

○ 폐유의 인화점 = 204 °C

측정 불확도²⁾ = 4 °C (신뢰수준 약 95 %, $k = 2.28$)

〈표 12〉 폐유의 인화점 시험 결과

회수	1	2	3	평균
측정값/°C	202	204	206	204

2) 결과 및 고찰

○ 측정 과정에서 특이할 만한 사항은 없었음.

2) 측정불확도 : 시험을 진행함에 있어서 측정 장비의 불확실성 및 시험수행절차에 있어서 발생 할 수 있는 불확실성을 포함한 것으로 시험결과에 영향을 줄 수 있는 불확실성의 총괄 값.

5. 폭발한계

1) 시험조건

폭발한계 시험은 “2장 시험장비 및 방법”에서 언급한 바와 같이 상온 내지 특정 조건에서 완전 증발하는 시료를 대상으로 한계값을 측정할 수 있으며, 대상 시료인 폐유에 대해서는 다음과 같은 조건에 따라서 시험을 진행 하였으며, 결과는 다음과 같다.

〈표 13〉 폐유의 폭발한계 시험 조건

구분	시험조건		결과	비고
	온도/℃	투입량/ml		
Case 1	70	0.4	×	초기값 선정용 테스트
Case 2	70	0.6	×	비 증발에 의한 추가 투입
Case 3	120	0.6	×	비증발에 의한 온도상승 TGA 중량변화 개시 온도

× : 폭발하지 않음.

2) 결과 및 고찰

(1) 폐유의 경우 사전 시험한 열안전성 시험기 및 인화점 시험 결과로부터 추정할 수 있듯이 200 ℃ 이하에서는 충분한 양의 휘발이 발생되지 않음을 알 수 있다.

(2) 초기값 선정을 위한 테스트로 Case 1을 실시하였으나, 해당 시료가 시험장비의 운전 조건에서 완전히 증발되지 않았으며, 전

기적 착화에 의한 폭발 현상도 발생하지 않았음.

- (3) Case 2의 경우, 투입되는 시료량을 증가하였으나, 역시 폭발현상은 발생하지 않았음.
- (4) Case 3의 경우, TGA의 중량변화 개시온도(125°C)에 근거하여 시험 조건을 변경하여 실시하였으나 역시 폭발현상 없음.[그림 16]
- (5) 본 시험장비의 운전조건(최고온도 150°C)에서 해당 시료의 폭발은 발생되지 않을 것으로 판단됨.



[그림 16] 해당 시료(폐유)의 폭발한계 시험 사진



[그림 17] 일반적인 유기용제(Cyclohexane)의 폭발한계 시험 사진

IV. 요약 및 결론

1. 운전 중 공정 내 과압 발생의 가능성

사고 원인 물질로 추정되는 시료(폐유)의 열안정성 평가를 위해서 실시한 열 분석 시험(DSC, TGA) 결과, Air 분위기에서는 200 °C에서 발열이 개시되며, 최종 발열량은 반응성이 비교적 큰 과산화물의 발열량(순도 95 % BPO : (1234 ~ 1652) J/g)³⁾과 비교하여 적지 않은 값(약 2300 J/g)을 나타내었다.

재해 조사보고서에서 조사된 결과에 의하면, 사고 현장에서 발견된 열매 보일러의 제어판넬에서 당시의 열매 보일러의 설정온도가 390 °C를 나타낸 것으로 보아, 사고 직전에 해당 공정을 390 °C로 운전되었음을 알 수 있으며, 이는 불활성 분위기에서도 발열개시를 만족시킬 수 있는 조건이 될 수 있다.

증류가 진행됨에 따라서 상대적으로 저비점 물질이 감소된 상태에서 Kettle 내에 잔류되어 있던 잔사물은 Reboiler에서 지속적으로 390 °C의 열매와 접촉했을 것이며 시험 결과에서 미루어 볼 수 있듯이 잔류물의 열안정성을 상대적으로 저하시키는 영향을 주었을 것으로 추정된다.

사고 공정이 정상 운전 조건에서 공정 내 산소의 존재 가능성이 희박한 감압 증류 공정임을 감안하고, 불활성 분위기에서는 Air 분위기와 비교하여 상대적으로 열적인 안정성이 증가된 결과에서 미루어 추정하건데 운전 중 해당 시료의 산화반응이 과압 발생을 위한 폭주 반응으로 연결되었을 가능성은 낮을

3) 『유기과산화물의 열분해특성』 산업안전보건연구원 연구보고서, 2001년, 김관웅, p123

것으로 판단된다.

그러나, 감압 운전이라는 조건은 공정 설비 내 미세한 균열에 의해서 언제든지 외부의 공기가 공정 내부로 유입될 수 있으며, 그러한 상황이 발생하는 경우에는 상당한 발열량을 동반한 폭주반응의 발생을 가정 할 수 있으며, 급격한 온도 상승 및 압력 상승으로 이어져 정상운전조건을 전제로 설계된 냉각기 및 진공펌프의 처리능력을 초과하여 공정 내 압력 상승의 요인이 될 가능성은 충분하다고 추정할 수 있다.

2. 분출된 물질의 인화 및 폭발 가능성

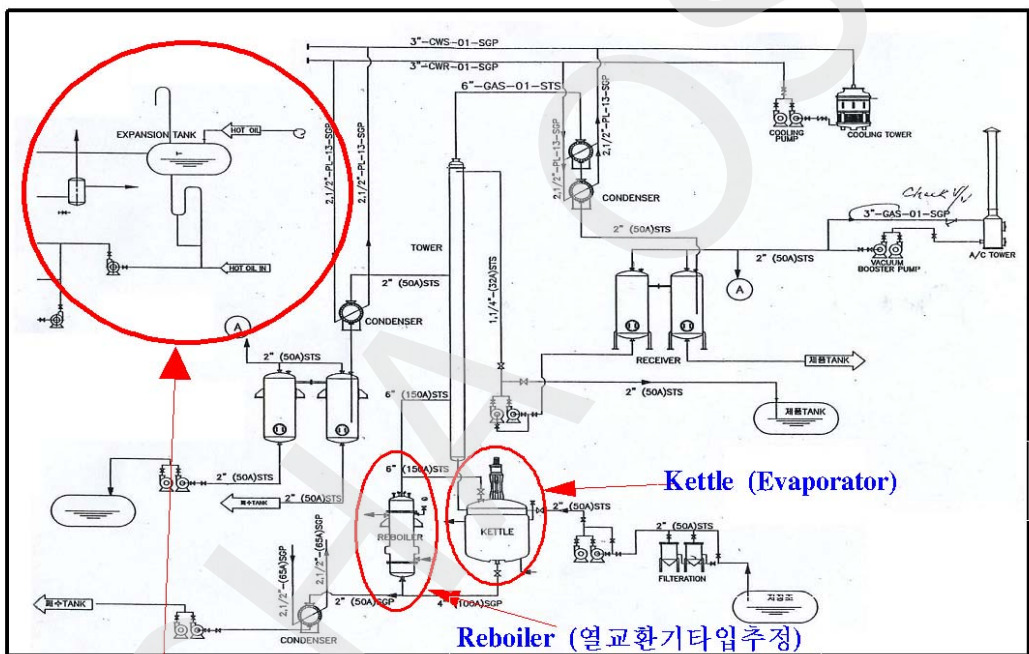
폭발한계 측정 결과, 해당 시료는 120 °C 이하에서 착화원이 존재하더라도 폭발이 발생하지 않았음. 이는 해당 시료가 과압에 의해서 외부로 분출되었더라도 바로 공정 설비의 폭발로 연결되었을 가능성은 높지 않았을 것으로 추정된다.

그러나 인화점 시험 결과, 204 °C에서 인화가 된 것으로 보아 과압에 의한 공정 내 물질이 외부로 유출되고, 유출과 동시에 과압에 의한 설비의 파손 등을 동반했을 경우 스파크에 의한 인화 가능성은 있을 것으로 추정된다.

더욱이 증류 제품이 회수되는 공정 상부는 평가 시료인 폐유보다 비교적 저비점의 물질이 있었을 것으로 추정되며, 해당 물질의 인화점은 폐유보다 더 낮을 것으로 추정된다.

V. 별첨

1. 사고 공정 개요도



가열용 열매유를 공급했던 별도의 열매유 가열 장치

[그림 18] 사고 공정 개요도

2. 사고현장사진



[그림 19] 재해발생 현장(정면)



[그림 20] 재해발생 현장(측면)



[그림 21] 화재·폭발로 인해 붕괴된 모습



[그림 22] 증발용 Kettle(증발조) 상태(8.24m³, 1호기)



[그림 23] 붕괴된 증류탑 및 응축기 상태



[그림 24] 폐유의 불순물 제거하기 위한 여과기 설치상태